

К. Э. УРОВ, В. В. ВЫСОЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ ГАЛЛУАЗИТА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

K. UROV, V. VYSOTSKAYA

INFLUENCE OF HALLOYSITE ON THE THERMAL DECOMPOSITION
OF KUKERSITE KEROGEN

В дополнение к данным о влиянии каолинита на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита [1] в настоящей работе исследовано воздействие галлуазита на термические превращения керогена этого сланца. Гидроксилалюмосиликат галлуазит, $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, является единственным известным минералом группы каолинита-серпентина, у которого проявляется набухание (присоединение воды); в него свободно проникают органические жидкости, замещая межслоевую воду; гидратная влага теряется уже при $75^\circ C$ [2], и минерал переходит в форму $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Использовавшийся образец галлуазита (W^a 3,8 %, A^d 84,5 %) примерно соответствовал формуле $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 0,6H_2O$. Его смеси с концентратом керогена кукерсита, содержащим 90,6 % органического вещества, подвергали полукоксованию в лабораторной алюминиевой реторте с электрообогревом, режим нагрева по ГОСТ 3168-66; анализ полученных продуктов проводили как в [1].

Таблица 1. Характеристика исходных модельных смесей и выход из них продуктов полукоксования, %

Table 1. Model mixtures characteristics and the semicoking products yield, wt.-%

Опыт Sample	Влага анали- тическая Analy- tical moisture W^a	Золь- ность Ash A^d	Условная органиче- ская масса Approxi- mate orga- nic matter content (100 — A^d)*	Выход продуктов полукоксования на сухую смесь Semicoking products yield, dry mixture basis			
				Смола Oil	Вода раз- ложения Pyrogene- tic water	Полукокс Semicoke	Газ и потери (по разности) Gas and los- ses (by dif- ference)
1	3,5	71,3	28,7	5,7	5,2	77,8	11,3
2	3,3	63,3	36,7	12,6	4,9	72,8	9,7
3	2,9	55,1	44,9	19,3	6,9	59,1	14,7
4	2,6	45,2	54,8	26,0	4,7	55,5	13,8
5	2,5	27,2	72,8	35,1	6,0	35,0	23,9
6	2,2	20,2	79,8	39,5	5,4	33,2	21,9
7	1,8	9,4	90,6	53,9	5,8	21,5	18,8

* Углекислота карбонатов — следы.

Таблица 2. Групповой химический состав смол полукоксования, %
 Table 2. Chemical group composition of semicoking oils, wt.-%

Опыт (см. табл. 1.) Sample	Углеводороды Hydrocarbons			Гетероатомные соединения Heteroatomic compounds	
	неароматиче- ские Non-aromatic	однойдерные ароматические Monocyclic aromatic	конденсиро- ванные ароматические Polycyclic aromatic	нейтральные Neutral	кислотные Acidic
1	16,6	1,8	35,1	28,6	17,9
2	15,4	2,7	29,4	31,4	21,1
3	14,1	3,6	24,9	34,9	22,5
4	15,3	1,9	28,2	40,0	14,6
5	12,8	2,6	27,4	39,8	17,4
6	13,6	3,0	23,7	39,6	20,1
7*	15,6	2,1	24,7	42,0	15,6

* Здесь и в табл. 3 данные по исходному концентрату кукурсита приводятся по [1] и [3].

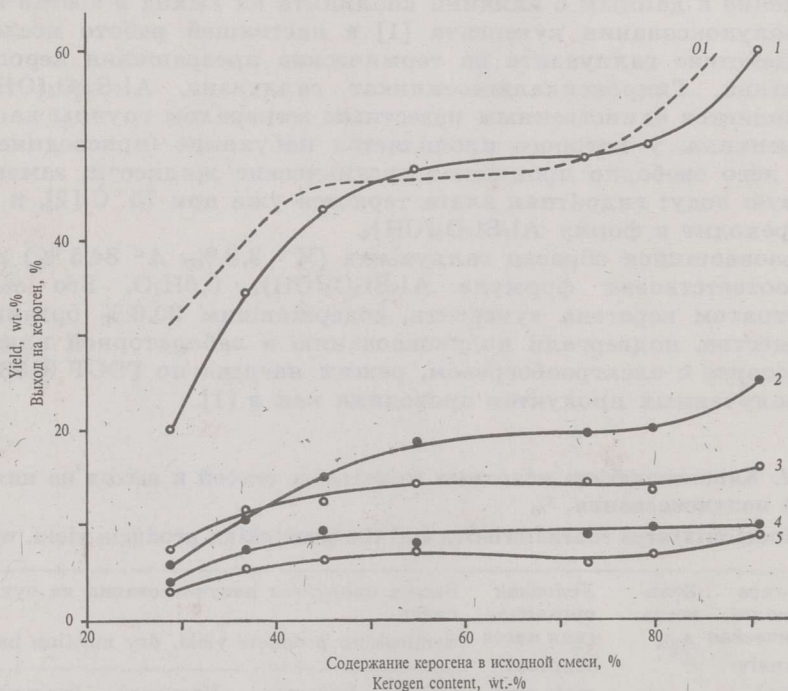


Рис. 1. Зависимость выхода смолы полукоксования и ее групповых компонентов в расчете на кероген от его содержания в исходной смеси для полукоксования: 1 — суммарная смола; 2 — нейтральные гетероатомные соединения; 3 — ароматические углеводороды; 4 — фенолы; 5 — неароматические углеводороды (минеральный компонент — галлузит); 0I — суммарная смола (минеральный компонент — каолинит) [1]

Fig. 1. Dependence of the semicoking oil and its components yield, kerogen basis, on the content of organic material in the initial mixture for semicoking: 1 — total oil; 2 — neutral heteroatomic compounds; 3 — aromatic hydrocarbons; 4 — phenols; 5 — non-aromatic hydrocarbons (with halloysite as a mineral admixture); 0I — total oil (with kaolinite as a mineral admixture)

Состав исходных модельных смесей и данные о выходе из них продуктов полукоксования приведены в табл. 1, групповой химический состав полученных смол — в табл. 2. В состав воды разложения, очевидно, входит также вода, выделившаяся из минерального компонента (расчет показывает, что полной дегидратации галлуазита до $Al_2Si_2O_7$ в условиях полукоксования все же не происходит), вследствие чего результаты расчета выхода пирогенетической воды на кероген, по-видимому, будут завышенными, а нахождениями по разности выхода газа — заниженными; на точность определения выхода смолы это не влияет.

Из рис. 1 явствует, что, как и для смесей с каолином [1], увеличение количества минеральной добавки вызывает существенное снижение выхода смолы на кероген, однако вид зависимости несколько иной (кривая для смесей с каолином показана штриховой линией). Все же в обоих случаях отмечается стабилизация выхода смолы в среднем интервале по содержанию керогена в исходной смеси, что, как нами указывалось ранее [1], по всей видимости, обусловлено компенсацией подавляющего смолообразование сорбционного эффекта минерального материала благоприятствующим генерации смолы каталитическим действием алюмосиликата.

При этом по сравнению с каолинитом галлуазит влияет на выход смолы несколько сильнее. Так, если в опытах с каолином при снижении содержания органического вещества в исходной смеси с 80 до 30 % выход смолы в расчете на кероген уменьшается в среднем на 41 %, то при использовании галлуазита — на 54 % (с 50 до 23 % на кероген). Вероятно, это обусловлено большей внутренней поверхностью галлуазита, доступной для компонентов смолы, и, следовательно, повышенной сорбционной способностью этого минерала.

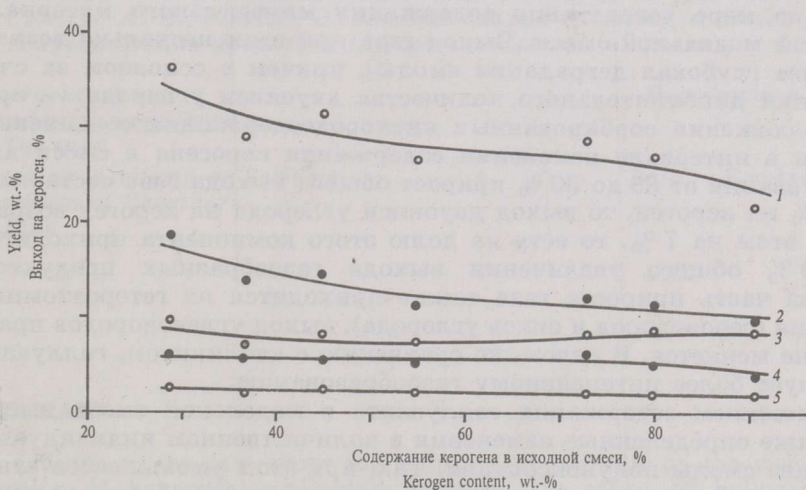


Рис. 2. Зависимость весового выхода газа полукоксования и его компонентов в расчете на кероген от содержания последнего в исходной смеси для полукоксования: 1 — суммарный газ; 2 — CO_2 ; 3 — углеводороды; 4 — H_2S ; 5 — CO

Fig. 2. Dependence of the semicoking gas and its components yield (wt.-%), kerogen basis, on the organic matter content in the initial mixture: 1 — total gas; 2 — CO_2 ; 3 — hydrocarbons; 4 — H_2S ; 5 — CO

Таблица 3. Состав газообразных продуктов полукоксования (в пересчете на безвоздушный газ), % (по объему)

Table 3. Composition of semicoking gases (air-free gas basis), vol.-%

Опыт (см. табл. 1) Sample	Компонент Compound										
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈
1	40,3	6,8	3,0	15,6	16,6	5,4	2,8	2,2	1,3	4,8	1,2
2	37,3	6,9	2,9	23,0	15,3	5,0	1,8	1,3	1,6	4,1	0,8
3	35,1	9,3	4,7	17,1	18,2	5,7	2,7	1,6	1,9	2,6	1,1
4	31,2	9,5	4,4	20,1	18,3	5,9	3,0	1,6	1,7	2,7	1,6
5	30,6	7,0	1,5	29,9	15,6	6,2	3,0	1,2	1,6	2,6	0,8
6	31,3	8,4	2,4	17,9	18,6	8,3	4,5	1,8	2,1	3,3	1,4
7	35,3	10,3	1,6	15,1	14,0	9,1	4,5	1,8	2,2	4,8	1,3

Выход смолы снижается в основном за счет гетероатомных соединений: если общий выход смолы уменьшается в том же интервале содержания органического вещества в исходной смеси на 27 % в расчете на кероген, то выход нейтральных гетероатомных соединений снижается при этом на 13,2 %, фенолов — на 5,0 % (также на кероген), то есть на долю этих групповых компонентов приходится около 67 % общей потери смолы, которая при этом обогащается углеводородами. Это, по нашему мнению, является результатом повышенной склонности гетероатомных соединений сорбироваться на поверхности твердого остатка вследствие их более высокой полярности.

Вышесказанное согласуется с характером изменения состава газообразных продуктов термоллиза (табл. 3) и их выхода на кероген (рис. 2) по мере возрастания содержания минерального материала в исходной модельной смеси. Выход газа при этом несколько возрастает (более глубокая дегградация смолы), причем в основном за счет образования дополнительного количества двуокиси углерода — продукта разложения сорбированных кислородсодержащих соединений. Так, если в интервале изменения содержания керогена в смеси для полукоксования от 80 до 30 % прирост общего выхода газа составляет около 8 % на кероген, то выход двуокиси углерода на кероген возрастает при этом на 7 %, то есть на долю этого компонента приходится более 80 % общего увеличения выхода газообразных продуктов. Остальная часть прироста газа также приходится на гетероатомные соединения (сероводород и окись углерода), выход углеводородов практически не меняется. В целом, по сравнению с каолинитом, галлуазит способствует более интенсивному газообразованию.

С повышением содержания галлуазита в модельной смеси имеют место также определенные изменения в количественном индивидуальном составе смолы полукоксования. Так, при этом уменьшается относительное содержание *n*-1-алкенов (содержание *n*-алкенов с иным положением двойной связи заметно не меняется): в опыте 6 (79,8 % керогена в смеси) *n*-1-алкены составляют в области C₁₀—C₁₇ 69 % от количества *n*-алканов, в опыте 1 (28,7 % керогена) — всего лишь 45 %. По сравнению с алифатическими углеводородами нормального строения возрастает роль изо- и нафтеновых углеводородов. На углубление деструкции смолы указывает также облегчение состава конденсированных ароматических углеводородов: концентрационное отношение «нафталин : 2-метилнафталин» возрастает с 0,4 в опыте 6 до 0,8 в опыте 1, концентрационное отношение «нафталин : флуорен» —

соответственно с 0,7 до 1,6. Упрощается состав фенолов в сторону их обогащения простейшими одноатомными фенолами. При этом галлуазит подавляет формирование фенолов сильнее, чем каолинит: в интервале от 80 до 30 % керогена в исходной смеси в первом случае выход суммарных фенолов на кероген уменьшается на 53 % отн., во втором — на 41 %.

В итоге можно констатировать, что хотя характер влияния каолинита и галлуазита на термическое разложение кукерсита подобен, второй обуславливает более интенсивную деградацию первичной смолы. При этом уменьшение выхода смолы и изменение ее состава отчетливо связано с более глубоким разложением в первую очередь кислотосодержащих соединений. Полагаем, что причина заключается в наличии в галлуазите межслоевой воды и ее легком удалении уже при относительно низкой температуре, в результате чего высвобождается дополнительная, доступная органическим молекулам внутренняя поверхность. Это обуславливает более высокую, по сравнению с каолинитом, сорбционную способность галлуазита по отношению к компонентам первичной смолы и создает благоприятные условия для протекания вторичных реакций ее деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Высоцкая В. В., Уров К. Э.* Влияние каолинита на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита // Горючие сланцы. 1991. Т. 8, № 3.
2. *Минералогическая энциклопедия* (ред. К. Фрей). — Л., 1985. С. 69.
3. *Сумберг А. И., Уров К. Э.* Влияние кварца на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита // Горючие сланцы (в печати).

*Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн*

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*

Поступила в редакцию
22.06.90

Received 22.06.90

SUMMARY

In addition to the data about the influence of kaolinite on the yield and composition of kukersite semicoking products, the effect of halloysite on the thermal destruction of its kerogen has been investigated using model mixtures containing 28.7—90.6 % of kerogen (Table 1). On the basis of the data about the yield and composition of semicoking products (Table 2), it is shown that with increasing content of the mineral matter in the starting mixture the oil yield (on kerogen basis) drops considerably, mainly on account of relatively polar heteroatomic compounds preferentially sorbed on the surface of the solid residue (Fig. 1). At the same time, the gas yield on kerogen increases. Data on the gas composition (Table 3) indicate that this may be mainly accounted for the formation of carbon dioxide (Fig. 2), the destruction product of oxygen-containing compounds.

It has been established that halloysite affects the kukersite semicoking products yield and composition in the way kaolinite does. Yet, it intensifies the secondary reactions of oil decomposition more considerably. This may be attributed to inter-layer water that is characteristic of halloysite and is lost at relatively low temperatures. This leads to the formation of a new internal surface accessible to organic molecules and causes a higher sorption activity of the mineral with regard to the shale oil components.